

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-49709

(43)公開日 平成11年(1999)2月23日

|                          |       |                    |
|--------------------------|-------|--------------------|
| (51)Int.Cl. <sup>6</sup> | 識別記号  | F I                |
| C 07 C 33/03             |       | C 07 C 33/03       |
| B 01 J 27/18             |       | B 01 J 27/18       |
| C 07 C 29/56             |       | C 07 C 29/56       |
| 35/18                    |       | 35/18              |
| // C 07 B 61/00          | 3 0 0 | C 07 B 61/00 3 0 0 |

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全4頁)

(21)出願番号 特願平9-223116

(22)出願日 平成9年(1997)8月5日

(71)出願人 000001085  
株式会社クラレ  
岡山県倉敷市酒津1621番地

(72)発明者 岩崎 秀治  
茨城県鹿島郡神栖町東和田36番地 株式会  
社クラレ内

(72)発明者 大西 孝志  
茨城県鹿島郡神栖町東和田36番地 株式会  
社クラレ内

(54)【発明の名称】アリル型アルコールの製造方法

(57)【要約】

【課題】エポキシ化合物を異性化することによるアリル型アルコールの製造方法であって、簡便なプロセスで高選択的にアリル型アルコールを与える、工業的に有利なアリル型アルコールの製造方法を新たに提供する。

【解決手段】リン酸塩を酸化ジルコニウムに担持してなる触媒を使用して、エポキシ化合物を気相条件下で異性化させる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】エポキシ化合物を気相条件下で加熱することによって異性化させてアリル型アルコールを製造するに際し、リン酸塩を酸化ジルコニウムに担持してなる触媒を使用することを特徴とするアリル型アルコールの製造方法。

【請求項2】リン酸塩がリン酸リチウム、リン酸ナトリウムおよびリン酸カリウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物である請求項1記載のアリル型アルコールの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エポキシ化合物を異性化させてアリル型アルコールを製造する方法に関する。本発明の製造方法によって得られるアリル型アルコールは、香料、医薬、農薬の原料として有用である。

## 【0002】

【従来の技術】プロピレンオキシド等のエポキシ化合物をリン酸塩の存在下に異性化させるとアリル型アルコールが生成することは公知である。かかる異性化を利用したアリル型アルコールの製造方法としては、例えば、以下の方法が知られている。

①リン酸リチウムを懸濁させてなる、沸点が200°C以上の有機溶媒中、200°C以上の温度で、プロピレンオキシドを異性化させてアリルアルコールを得る方法(特開平1-272539号公報参照)。

②少なくとも98重量%の二酸化ケイ素を含有する高純度のシリカ担体にリン酸リチウムを担持させてなる触媒の存在下にエポキシ化合物を異性化させてアリル型アルコールを得る方法(特開平8-117605号公報参照)。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記①の方法は、一般にスラリー相異性化法とよばれており、気相条件下での異性化反応における、不揮発性の副生物(タール類)が触媒表面に蓄積して触媒活性が消失するというという問題点を解決すべく開発された方法であり、タール類を溶解する高沸点の有機溶媒を使用することを特徴としている。しかしながら、スラリー相異性化法においても、触媒となるタール類を反応系から除去する必要があり、触媒を懸濁させてなる高沸点の有機溶媒の一部を抜き取り、触媒と有機溶媒を分離した後、触媒を洗浄とともに有機溶媒からタール類を除去する工程が必要となる。このため、製造プロセスが複雑化するのみならず、触媒のロスという問題も伴う。一方、上記②の方法は、気相条件下で実施するのに好ましい方法であって、アリル型アルコールへの高い選択性を達成するとともに、タール類の生成量を低減し得る方法であるとされている。しかしながら、上記②の方法では、触媒の単位重量当たり、単位時間当たりのアリル型アルコールの収率は必ず

しも高くはない。しかして本発明は、エポキシ化合物を異性化することによるアリル型アルコールの製造方法であって、簡便なプロセスで高選択性にアリル型アルコールを与える、工業的に有利なアリル型アルコールの新規な製造方法を提供することを課題とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、上記の課題は、エポキシ化合物を気相条件下で加熱することにより異性化させてアリル型アルコールを製造するに際し、リン酸塩を酸化ジルコニウムに担持してなる触媒を使用することを特徴とするアリル型アルコールの製造方法を提供することによって解決される。

## 【0005】

【発明の実施の形態】本発明において出発原料として使用されるエポキシ化合物は、アリル型アルコールへと異性化できるものであり、エポキシ基の酸素原子に対する $\beta$ 位に、水素原子と結合した炭素原子を有するエポキシ化合物、例えば、プロピレンオキシド、1, 2-エポキシブタン、2, 3-エポキシブタン、1, 2-エポキシ-2-メチルプロパン、1, 2-エポキシペンタン、1, 2-エポキシヘキサン、1, 2-エポキシシクロヘキサン、1, 2-エポキシ-2, 3-ジメチルブタン、2, 3-エポキシ-2, 3-ジメチルブタン、1, 2-エポキシオクタンなどが挙げられる。

【0006】本発明において使用するリン酸塩としては、従来からエポキシ化合物をアリル型アルコールへ異性化させる際に触媒として用いられているものを使用することができ、例えば、リン酸リチウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム等のリン酸のアルカリ金属塩などが挙げられるが、これらの中でも、安価に入手できることからリン酸ナトリウムが好ましい。リン酸塩は1種類のものを使用してもよいし、2種類以上を併用してもよい。

【0007】また、本発明において、リン酸塩の担体として使用される酸化ジルコニウムとしては、市販されているものを使用してもよいし、水酸化ジルコニウムを焼成することによって調製した酸化ジルコニウムを使用してもよい。

【0008】担体の形状は特に限定されるものではないが、粉末状であってもよいし、打錠、押出成形等の手段によりタブレット状に成形したものであってもよい。なお、タブレット状に成形する場合には、塩基性アルミニナゲル、グラファイト等の中性または塩基性のバインダーを酸化ジルコニウムに対して、通常5重量%以内の範囲で使用しても構わない。また、担体の比表面積は、通常10m<sup>2</sup>/g以上であればよいが、20m<sup>2</sup>/g以上であることが好ましい。

【0009】リン酸塩の担持量としては、通常、酸化ジルコニウムに対して0.01~20重量%の範囲であるが、酸化ジルコニウムに対して0.05~10重量%の

範囲であることが好ましい。

【0010】リン酸塩の酸化ジルコニウムへの担持は常法に従って行うことができるが、例えば、10%程度のリン酸塩の水溶液に酸化ジルコニウムを加えて混合し、次いで乾燥し、所望とする形状とした後、必要に応じて焼成する方法が簡便である。焼成を行う温度は、通常、100~400°C、好ましくは150~300°Cの範囲である。

【0011】本発明に従う異性化反応は、一般に、上記のリン酸塩を酸化ジルコニウムに担持させてなる触媒を収容した反応容器にエポキシ化合物を供給し、触媒の表面にエポキシ化合物を気体状にて接触させるとともに、得られる反応生成物を連続的に取り出すことによって実施される。

【0012】上記において、原料であるエポキシ化合物の供給速度は、触媒  $1\text{ cm}^3$  当り、通常  $0.001\text{~}1.00\text{ g/h}$  の範囲であるが、操作性およびアリル型アルコールの収率の観点から、触媒  $1\text{ cm}^3$  当り  $0.1\text{~}5.0\text{ g/h}$  であることが好ましく、触媒  $1\text{ cm}^3$  当り  $0.5\text{~}1.0\text{ g/h}$  であることがより好ましい。なお、ここでいう触媒の体積は、みかけの体積ではなく、真の体積である。

【0013】反応を行う温度は、通常  $100\text{~}400^\circ\text{C}$  の範囲であるが、生成物および触媒の安定性の観点から、 $120\text{~}300^\circ\text{C}$  の範囲であることが好ましい。

【0014】本発明に従う反応は、常圧、減圧、加圧のいずれの圧力下で行ってもよいが、常圧で行うことが好ましい。

【0015】また、本発明に従う反応では、例えば、窒素、アルゴン等の不活性ガスを希釈剤として用いてエポキシ化合物を希釈してもよい。また、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン等の飽和炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素など、反応条件下で気体状であり、しかも異性化反応に悪影響を及ぼさないものを希釈剤として使用することもできる。希釈剤を使用する場合、その使用量は、通常エポキシ化合物の濃度が1容積%以上、好ましくは10容積%以上となる量である。

【0016】本発明では、気体状の反応生成物を冷却することにより粗生成物を取得することができるが、かかる粗生成物を、例えば、蒸留塔を用いた蒸留などの常法に従って精製することにより、容易に目的物であるアリル型アルコールを分離、取得することができる。なお、粗生成物から回収された未反応のエポキシ化合物は、再度異性化反応の原料として使用することが好ましい。

【0017】

【実施例】以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はかかる実施例に限定されるものではない。

【0018】実施例1

(a) リン酸塩を酸化ジルコニウムに担持させてなる触媒の調製

グラファイト（酸化ジルコニウムに対して3重量%）をバインダーとするタブレット状の酸化ジルコニウム（比表面積： $30\text{ m}^2/\text{g}$ 、市販品、日揮化学（株）社製） $10\text{ g}$ を10%リン酸ナトリウム水溶液 $40\text{ mL}$ に、 $30^\circ\text{C}$ にて120分間浸漬し、脱液した後、 $120^\circ\text{C}$ のオーブン中に入れて2時間乾燥させ、リン酸ナトリウムを酸化ジルコニウムに担持（担持量：酸化ジルコニウムに対して7重量%）してなる触媒（以下、この触媒を担持触媒1という）を得た。

【0019】(b) エポキシ化合物の異性化反応

上記(a)において調製した担持触媒1の $10\text{ cm}^3$ を内容積 $180\text{ mL}$ の反応容器に収納し、常圧、窒素気流下に内温を $280^\circ\text{C}$ に昇温し、次いで同温度で60分保持し、窒素気流を停止した。その後、常圧にて、2-メチル-1,2-エポキシプロパンを $33.2\text{ g/h}$ の速度で連続的に反応容器に供給した。反応容器から取り出される気体状の反応混合物を $5^\circ\text{C}$ に冷却することによって凝縮させ、粗生成物として捕集した。この状態で連続的に反応を継続した。反応を開始してから10時間経過した時点で、得られた粗生成物の一部をサンプリングして下記のガスクロマトグラフィー条件で分析したところ、2-メチル-1,2-エポキシプロパンの転化率は98%であり、メタリルアルコールへの選択率は97.1%であった。

【0020】上記の条件にて、15時間反応を行い、全部で $500\text{ g}$ （6.91モル）の2-メチル-1,2-エポキシプロパンの異性化反応を行い、粗生成物を $473\text{ g}$ 得た。得られた粗生成物を減圧下に蒸留することにより、メタリルアルコール（沸点： $114^\circ\text{C}/760\text{ mmHg}$ 、純度：99%）を $460\text{ g}$ 得た。

【0021】ガスクロマトグラフィー分析条件

カラム：CPB-10（商品名、ジーエルサイエンス社製）、 $0.25\text{ }\mu\text{m}$ （カラム径） $\times 50\text{ m}$ （長さ）

カラム温度： $70^\circ\text{C}$ で5分間保持した後、 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で $210^\circ\text{C}$ まで昇温した。

【0022】実施例2

実施例1の(b)において、2-メチル-1,2-エポキシプロパンに代えて1,2-エポキシシクロヘキサンを使用したこと以外は、実施例1の(b)と同様の操作を行い、1,2-エポキシシクロヘキサンの異性化反応を実施した。なお、反応温度は $280^\circ\text{C}$ 、1,2-エポキシシクロヘキサンの供給速度は $35.6\text{ g/h}$ であった。反応を開始してから10時間経過した時点で、得られた粗生成物の一部をサンプリングして実施例1における同様の条件でガスクロマトグラフィーにて分析したところ、1,2-エポキシシクロヘキサンの転化率は80.8%であり、2-シクロヘキセン-1-オールへの選択率は96.2%であった。

## 【0023】実施例3

実施例1の(b)において、2-メチル-1, 2-エポキシプロパンに代えて2, 3-ジメチル-2, 3-エポキシブタンを使用したこと以外は、実施例1の(b)と同様の操作を行い、2, 3-ジメチル-2, 3-エポキシブタンの異性化反応を実施した。なお、反応温度は280°C、2, 3-ジメチル-2, 3-エポキシブタンの供給速度は33.6 g/hrであった。反応を開始してから10時間経過した時点で、得られた粗生成物の一部をサンプリングして実施例1におけると同様の条件でガスクロマトグラフィーにて分析したところ、2, 3-ジメチル-2, 3-エポキシブタンの転化率は89.1%であり、2, 3-ジメチル-3-ブテン-2-オールへの選択率は96.4%であった。

## 【0024】実施例4

実施例1の(a)において、リン酸ナトリウムに代えてリン酸リチウムを使用したこと以外は実施例1の(a)と同様の操作を行い、リン酸リチウムを酸化ジルコニウムに担持（担持量：酸化ジルコニウムに対して5重量%）してなる触媒（以下、この触媒を担持触媒2という）を得た。次に、実施例1の(b)において担持触媒1に代えて上記で得られた担持触媒2を使用し、以下実施例1の(b)と同様の操作を行い、2-メチル-1, 2-エポキシプロパンの異性化反応を実施した。反応を開始してから10時間経過した時点で、得られた粗生成物の一部をサンプリングして実施例1におけると同様の条件でガスクロマトグラフィーにて分析したところ、2-メチル-1, 2-エポキシプロパンの転化率は99.3%であり、メタリルアルコールへの選択率は94.7%であった。

## 【0025】比較例1

実施例1の(a)において、酸化ジルコニウム10gに代えて、粒状のシリカ〔比表面積：70m<sup>2</sup>/g、N602R（商品名）、日揮化学（株）社製〕10gを使用したこと以外は実施例1の(a)と同様の操作を行い、リン酸ナトリウムをシリカに担持（担持量：シリカに対して

3重量%）してなる触媒（以下、この触媒を担持触媒3という）を得た。次に、実施例1の(b)において担持触媒1に代えて上記で得られた担持触媒3を使用し、以下実施例1の(b)と同様の操作を行い、2-メチル-1, 2-エポキシプロパンの異性化反応を実施した。得られた粗生成物の一部をサンプリングして、実施例1におけると同様の条件でガスクロマトグラフィーにて分析したところ、2-メチル-1, 2-エポキシプロパンの転化率およびメタリルアルコールへの選択率が時間の経過とともに徐々に低下していくことが確認された。反応を開始してから4時間経過した時点で反応を終了させたが、この時点での2-メチル-1, 2-エポキシプロパンの転化率は78%であり、メタリルアルコールへの選択率は66.2%であった。

## 【0026】比較例2

比較例1において、2-メチル-1, 2-エポキシプロパンに代えて2, 3-ジメチル-2, 3-エポキシブタンを使用したこと以外は、比較例1と同様の操作を行い、2, 3-ジメチル-2, 3-エポキシブタンの異性化反応を実施した。得られた粗生成物の一部をサンプリングして、実施例1におけると同様の条件でガスクロマトグラフィーにて分析したところ、2, 3-ジメチル-2, 3-エポキシブタンの転化率および2, 3-ジメチル-3-ブテン-2-オールへの選択率が時間の経過とともに徐々に低下していくことが確認された。反応を開始してから4時間経過した時点で反応を終了させたが、この時点での2, 3-ジメチル-2, 3-エポキシブタンの転化率は50.9%であり、2, 3-ジメチル-3-ブテン-2-オールへの選択率は49.2%であった。

## 【0027】

【発明の効果】本発明によれば、エポキシ化合物を異性化することによるアリル型アルコールの製造方法であって、簡単なプロセスで高選択的にアリル型アルコールを与える、工業的に有利なアリル型アルコールの新規な製造方法が提供される。